

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080844

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

C08L 23/26  
C08L 23/26  
C08F285/00  
C08J 7/04  
C08L 51/06  
C08L 75/04  
C09D123/26  
C09D151/06  
C09D175/04  
C09J 5/02  
C09J123/26  
C09J151/06  
C09J175/04  
C09K 3/10

(21)Application number : 04-258935

(71)Applicant : NIPPON PAPER IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1992

(72)Inventor : NANBA HIROAKI  
FUJINO KENICHI  
KIMURA ITSUO

## (54) AQUEOUS RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition excellent in adhesivity to polyolefins and good in storage stability and coating film flexibility by adding a reactive surfactant, a reaction initiator, etc., to a specific polyolefin, and subsequently dispersing the mixture in water.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by adding a reactive surfactant (preferably an alkylpropenylphenol-polyethylene oxide adduct), a reaction initiator (e.g. benzoyl peroxide), if necessary, a basic substance (sodium hydroxide, etc., is used preferably in an amount of 0.5-1.2 times the carboxyl groups of an acid-modified polyolefin), a reactive monomer (e.g. acrylic acid), and a non-reactive surfactant (e.g. polyoxyethylene alkyl ether) to the polyolefin modified with an unsaturated carboxylic acid and/or its anhydride, and subsequently dispersing the resultant mixture in water.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2603172

[Date of registration] 29.01.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80844

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D A	7107-4 J		
	L D B	7107-4 J		
C 0 8 F 285/00	M Q X	7142-4 J		
C 0 8 J 7/04	C E S			
C 0 8 L 51/06	L L D	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-258935

(22)出願日 平成4年(1992)9月2日

(71)出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72)発明者 難波 宏彰

山口県岩国市桂町2丁目6-8-304

(72)発明者 藤野 謙一

山口県岩国市飯田町2丁目5-18 北陽寮

(72)発明者 木村 逸男

山口県岩国市飯田町2丁目5-18

(74)代理人 弁理士 箕浦 清

(54)【発明の名称】 水性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィンに反応性界面活性剤と反応開始剤と必要により塩基性物質、反応性モノマー、非反応性界面活性剤を添加し水中に分散させることを特徴とする水性樹脂組成物。

【効果】 本発明の水性樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており貯蔵安定性も良好で塗膜の可撓性も良い。しかも従来の界面活性剤を用いたポリオレフィン系水性樹脂組成物に比べ耐水性のある塗膜を形成することができる。更に芳香族系有機溶剤を全く使用せずに水性化できるので安全衛生、環境汚染の面で優れている。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィンに反応性界面活性剤と反応開始剤と必要により塩基性物質、反応性モノマー、非反応性界面活性剤を添加し水中に分散させることを特徴とする水性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に示された水性樹脂組成物並びに水性ポリウレタンからなる水性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の樹脂組成物を含有してなる塗装剤、プライマー、インキ等の被膜形成物、シーリング剤及び接着剤。

【請求項4】 請求項1又は2記載の樹脂組成物を用いて被膜を形成するに際して、該樹脂組成物を塗工後加熱処理することを特徴とする被膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水性樹脂組成物に関するものであるが、主に塗料、プライマー、インキ、接着剤、シーリング剤として用いることができる。また本発明の樹脂組成物は用途に応じて水性のアクリル、ポリエステル、エポキシ等の他の水性樹脂、水溶性樹脂と配合して用いることも可能である。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びプロピレン、エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体等のポリオレフィンに不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性した変性ポリオレフィン組成物や更にそれらを塩素化した酸変性塩素化ポリオレフィンは塗装材料、プライマー、インキ等に用いられている。しかし現状ではこれらの樹脂はトルエンやキシレンなどの芳香族系有機溶剤にしか溶解しないので多量の芳香族系の溶剤を使用せざるを得ず、安全衛生、環境汚染の面から問題があった。

【0003】そこで、塩素化ポリオレフィンの水性分散液を製造する試みがなされてきており、例えば特開平1-153778号公報、特開平1-256556号公報、特開平2-284973号公報等に開示されているが、これらには製造時に芳香族系有機溶剤が使用されておりこの芳香族系有機溶剤を完全になくすことは困難であった。また、変性ポリオレフィンの水性分散液を製造する試みもなされており、例えば、特開昭59-47244号公報、特開平2-286724号公報等に開示されている。しかし、塗装、接着等において被塗物、被接着物をポリオレフィン樹脂とした場合密着性や耐水性が悪かったり塗装性が悪いなどの欠点があり、このような水性の組成物はまだ実用化されるに至っていない。また、特開平3-182534号公報では変性塩素化ポリオレフィンを界面活性剤を用いて水性化し更に水性ポリウレタン樹脂を配合することによって塗膜性能の向上を図っている。しかし、界面活性剤が反応性でないために水によって塗膜から活性剤成分が溶出しそれによって生じ

2

ると思われる塗膜の欠陥により耐水性が低下するという現象を引き起こしている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上のように従来の酸変性ポリオレフィン組成物では有機溶剤溶液として用いられているために溶剤の毒性、環境問題等が問題となっていた。また、それらを解決しようとして考案された界面活性剤を用いた水性樹脂組成物には従来耐水性の問題点が付きまとっていた。本発明はこれら毒性、環境問題、耐水性能の悪さ、それぞれを同時に解決する水性樹脂組成物を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明者らは毒性、公害面などの問題がなく、安全性に優れかつ耐水性に優れる水性樹脂組成物を鋭意検討した結果本発明に至った。

【0006】従来行われてきた非反応性界面活性剤を用いた水性樹脂組成物の欠点を解消するために反応性界面活性剤を用い水性化原料樹脂に親水性構造を固定化する試みを行った。その検討の中で前もって共重合法などにより塗工する前に界面活性能をもつ物質を固定化しておかなくとも反応前の組成物をそのまま塗工し熱処理を行うことによって被膜形成の過程で反応が進行し結果的に被膜の物性を向上させることができることを見いだした。

【0007】すなわち、本発明は不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィンに反応性界面活性剤と反応開始剤と必要により塩基性物質、反応性モノマー、非反応性界面活性剤を添加し水中に分散させることを特徴とする水性樹脂組成物である。また本発明の他の一つは不飽和カルボン酸及び／又は酸無水物で変性されたポリオレフィンに反応性界面活性剤と反応開始剤と必要により塩基性物質、反応性モノマー、非反応性界面活性剤を添加し水中に分散させることを特徴とする水性樹脂組成物並びに水性ポリウレタンからなる水性樹脂組成物である。更に他の本発明は上記の樹脂組成物を含有してなる塗装剤、プライマー、インキ等の被膜形成物及び接着剤である。

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いるポリオレフィンとはエチレンもしくはプロピレンの単独重合体又は、エチレンもしくはプロピレンとその他のコモノマー例えばブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などの炭素数2以上、好ましくは2～6の $\alpha$ -オレフィンコモノマーとのランダム共重合体又はブロック共重合体であり、ブロック共重合体よりはランダム共重合体のほうが好ましい。また、これらコモノマーを2種類以上と共重合してもよい。これらの中でも樹脂の物性の点でエチレン又は1-ブテンが好ましい。また、プロピレン成分の割合は55モル%以上が好ましく、55モル%より少ないとポリブ

50

ロビレンに対する密着性が劣り好ましくない。

【0009】ポリオレフィンの変性に用いられる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸、及びこれらの酸無水物等が挙げられる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する量は1ないし20重量%が好ましく、1重量%以下では水に分散させたときの安定性が悪くなり、20重量%以上ではグラフト効率が悪くなって不経済である。特に好ましくは2ないし15重量%である。

【0010】また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合した樹脂の数平均分子量は3000ないし35000が好ましく、3000以下では凝集力が不足してポリオレフィン樹脂に対する密着力が悪くなり、35000以上では水に分散させるときの操作性が悪くなって好ましくない。分子量をこの範囲にするためには、原料の分子量やグラフト反応を行うときの条件を選択することで可能であり、また一旦原料の分子量を落とした後グラフト反応を行うという方法でも可能である。なお、数平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定することができる。

【0011】ポリオレフィンに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する方法は公知の方法で行えばよいが、特にポリオレフィンを融点以上に加熱溶解させてラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合させる方法によって行うのが好ましい。この方法の場合には強力な攪拌機を備えた反応缶、パンバリーミキサー、ニーダー、押出し機等を使用し、約150°C以上約300°C以下の温度で $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸又はその酸無水物とラジカル発生剤とを添加して反応させ、生成物は公知の方法によってペレット化する。別の方法として、ポリオレフィンをキシレン等の有機溶剤に加熱溶解させラジカル発生剤の存在下に反応させるという方法で行うこともできるが、有機溶剤を除去する手間がかかることや有機溶剤が残留することがあるので好ましくない。

【0012】反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中から適宜選択することができるが、特に有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2、5-ジメチル-2，5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-ヘキシン-3，ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキシド等が挙げられ、反応温度によって選択して使用する。

【0013】本発明において塩基性物質を添加するのは、カルボキシル基、スルホン基などの親水性基をイオン化して水への分散を良好にするためであり、使用する

反応性界面活性剤及び非反応性界面活性剤が既に塩基で中和されている場合など使用しなくてもよい場合がある。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*N*，*N*-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。使用する塩基の種類によって樹脂の親水性度合も異なってくるので、条件によって適宜選択する必要がある。使用する塩基性物質の量は酸変性ポリオレフィンのカルボキシル基に対し当量の0.3~1.5倍の範囲が適当であり、好ましくは0.5~1.2倍である。

【0014】本発明において用いられる反応性界面活性剤としては一般的に反応性界面活性剤又は反応性乳化剤として用いられるものでもよいが好ましくは特開平4-53802号公報、特開平4-50204号公報に示されるアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体、アルキルジプロベニルフェノールポリエチレンオキシド付加体及びそれらの硫酸エステル塩が挙げられる。その中でもアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド20モル付加体、同30モル付加体、同50モル付加体（アクアロンRN-20，RN-30，RN-50、第一工業製薬製）及びアルキルプロベニルフェノールポリエチレンオキシド10モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩、同20モル付加体の硫酸エステルアンモニウム塩（アクアロンHS-10，HS-20、第一工業製薬製）が好ましい。

【0015】必要によって使用することのできる非反応性界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール（ブルニック型）、アルキロールアミド、ソルビタンアルキルエステル、ポリグリセリンエステルなどのノニオン型界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩などのほかカルボン酸塩、リン酸エステル塩なども例示することのできるアニオン型界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤など及びこれらを2種類以上混合したものを使用できる。

【0016】本発明において用いることのできる反応性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル等の

アクリルモノマー、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の共役ジエン系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン系モノマー、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族系モノマー、酢酸ビニル等ビニルエステル系モノマー、マレイン酸メチル、無水マレイン酸などが挙げられる。

【0017】また反応開始剤としては公知のものでよく有機過酸化物としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシ-3, ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられ、被膜形成時の反応温度、ポットライフの長短によって選択して使用する。アゾビスイソブチロニトリル、過酸化水素、過硫酸カリウム等水溶性の開始剤でも油溶性の開始剤でも使用できる。またそれらを組み合わせて使用してもよい。

【0018】水性変性ポリオレフィン樹脂組成物に水性ポリウレタンを配合して用いることにより塗膜の耐水性、密着性を改善することができる。この水性ポリウレタンとしては市販の水性ポリウレタン樹脂を用いることができるがその選定に当っては水性ウレタン樹脂のみによって被膜を形成させ、それを耐熱水性試験(処理条件: 80°C、2時間、酢酸によってpH 4.0に調製した水に浸漬した後、130°C 1時間乾燥)、耐湿性試験(70°C、95%RHの湿熱オープン中に200時間放置)した後試験前と試験後の抗張力、伸度の変化が25%以下、目視による塗膜の白化現象のないものを使用することが望ましい。

【0019】このようにして水に分散させた本発明の樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており、塗装や接着の際のプライマーとして優れているだけでなく水性塗料のビヒクル樹脂、水性接着剤、水性インキのバインダー樹脂としても応用することができる。更に本発明の水性樹脂組成物はそのまま顔料を混ぜてもよく、他の水性樹脂をブレンドしてもよい。

【0020】本発明の水性樹脂組成物を用いて被膜を形成させる場合被膜形成時に反応を進めるため80~200°Cで10分~2時間熱処理を行う。この処理条件については反応性界面活性剤、反応性モノマー等の活性、及び反応開始剤種類や量によって最適値を設定する必要がある。

【0021】

【作用】本発明の水性樹脂組成物は不飽和カルボン酸及び/又は酸無水物で変性されたポリオレフィンを成分の一つとしている為、ポリオレフィンに対する密着性に優れているだけでなく、更に水性化に用いた界面活性剤が反応性を有するため反応により界面活性剤成分が形成される被膜に固定され被膜形成後の耐水性を著しく改善する効果を見出ししている。

【0022】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0023】(試作例-1) 攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン-α-オレフィン共重合体(プロピレン成分75モル%、エチレン成分20モル%、1-ブテン成分5モル%、数平均分子量25000) 300gをトルエン 700gに加熱溶解させた後、系の温度を 115°Cに保って攪拌しながら無水マレイン酸13gとラジカル発生剤としてジ-t-ブチルパーオキシド12gをそれぞれ2時間かけて滴下させ、その後3時間熟成を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量2.1重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。

【0024】(試作例-2) 攪拌器、冷却管、温度計及び滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン-ブテン-エチレン共重合体(プロピレン成分68モル%、ブテン成分24モル%、エチレン成分8モル%、数平均分子量68000) 300gを加熱溶解させた後、系の温度を 180°Cに保って攪拌しながら無水マレイン酸40gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキシド5gをそれぞれ3時間かけて滴下させ、その後3時間反応を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量9.2重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。GPCにより測定された数平均分子量は26000であった。

【0025】数平均分子量の測定においては東ソー製HPLC-8020にカラムTSK-GELを付け、試料をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解し、40°Cで測定を行い、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から分子量を求めた。

【0026】(実施例-1) 試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体 100gを 110°Cで加熱溶解しt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート15g、モルホリン 4.6gを添加後、アルキルプロペニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体60gを添加した後、反応温度を 100°Cに保ちながら90°Cの水を少量ずつ添加して水性樹脂組成物(固形分45%)を得た。

【0027】(実施例-2~5) 実施例-1と同様な操作を行い表1に示した配合組成で試作例の樹脂を水に分散させた。

【0028】(実施例-6) 実施例-1と同様な操作を行い表1に示したHS-10を添加後更にアクリル酸10gを加えた。その液を 100°Cに保ちながら90°Cの水を加え水性樹脂組成物を得た。

【0029】(実施例-7, 8) 試作例-2で調製したグラフト重合体を用いて、実施例-1と同様な操作を行い表1に示した配合組成で水性樹脂組成物を得た。

【0030】(実施例-9~13) 試作例-2で調製し

たグラフト重合体を用いて、実施例-6と同様な操作を行い表1に示した配合組成で水性樹脂組成物を得た。

【0031】(実施例-14~17)実施例-5、6、7及び8で調製した水性樹脂固形分 100g に対しノニオン性エステル系水性ウレタン樹脂スーパーフレックスE (第一工業製薬製) を50g 添加し、攪拌しながら水を添加して固形分45%の水性樹脂組成物を得た。

【0032】(比較例-1~4)実施例と同様な操作で表1に示した配合組成で水性樹脂組成物を得た。

【0033】なお、表1における配合物の数値は配合重量(g)を示し、配合物の略称は以下の化合物を示す。RN-20; アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体(第一工業製薬、アクアロンRN-20)

RN-30; アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド30モル付加体(第一工業製薬、アクアロンRN-\*

\*30)

HS-10; アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド10モル付加体硫酸エステルアンモニウム塩(第一工業製薬、アクアロンHS-10)

HS-20; アルキルプロベニルフェノールエチレンオキシド20モル付加体硫酸エステルアンモニウム塩(第一工業製薬、アクアロンHS-20)

パーブチルI; t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート(日本油脂製、パーブチルI)

2HEMA; 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

2HEA; 2-ヒドロキシエチルアクリレート

NS-212; ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル(日本油脂製、NS-212)

【0034】

【表1】

	グラフト重合体	反応性界面活性剤	反応性モノマー	塩 基		界面活性剤		反 応 開 始 剤				
実施例-1	試作例1	100	RN-20	60	-	-	モ ル ホ リ ン	4.6	-	-	パーブチルI	15
-2	"	100	"	60	-	-	"	4.6	-	-	"	0
-3	"	100	RN-30	60	-	-	トリエチルアミン	5.0	-	-	"	"
-4	"	100	HS-10	60	-	-	モ ル ホ リ ン	4.6	-	-	"	"
-5	"	100	"	40	-	-	トリエチルアミン	5.0	-	-	"	0
-6	"	100	"	60	アクリル酸	10	エタノールアミン	5.0	-	-	"	15
-7	試作例2	100	HS-20	50	-	-	"	"	-	-	"	"
-8	"	100	"	60	-	-	"	"	-	-	"	0
-9	"	100	"	50	アクリル酸	10	"	"	-	-	"	15
-10	"	100	RN-20	40	2HEMA	20	"	"	-	-	"	"
-11	"	100	"	40	2HEA	20	"	"	-	-	"	"
-12	"	100	"	50	"	10	"	"	NS-212	10	"	"
-13	"	100	HS-10	50	"	20	"	"	"	10	"	"
比較例-1	試作例1	100	-	-	-	-	"	"	"	10	-	-
-2	"	100	-	-	-	-	モ ル ホ リ ン	4.6	"	20	-	-
-3	試作例2	100	-	-	-	-	"	"	"	10	-	-
-4	"	100	-	-	-	-	エタノールアミン	5.0	"	10	-	-

【0035】実施例-1~17、比較例-1~4の水性分散体の1カ月放置後の安定性試験結果、密着性試験結果、及び耐ガソリン性試験結果を表2に示した。なお、試験方法は次の通りである。

【0036】実施例-1~17、比較例-1~4で調製した水性樹脂組成物をポリプロピレン板にスプレー塗布し、140℃で30分から2時間熱処理を行った。膜厚は10~15μmに調製した。次に、2液型ウレタン系上塗り塗料を塗装し、10分間室温に放置した後、熱風乾燥器を用いて80℃で30分強制乾燥した。得られた塗装板を室温で1日放置した後、塗膜の試験を行った。

【0037】密着性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れて1ミリ間隔で100個のゴバン目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向に5回引き剥し、残存するゴバン目の数を数えた。

【0038】耐ガソリン性試験

塗膜表面にカッターで素地に達する切れ目を入れ、ガソリン(日石、ハイオクタンガソリン)に4時間浸漬後塗膜の状態を目視にて観察した。

【0039】耐水性試験

40℃の温水に塗装板を48時間浸漬し塗膜の状態を調べた。

50 【0040】耐屈曲性試験

塗装板を1φインチマンドレルで180度折り曲げ、塗膜の状態を調べた。

【0041】貯蔵安定性試験

容量 250mlのガラス容器に調製した水性樹脂組成物試料（固形分25%）を入れ、室温にてエマルジョン相からの\*

\* 上部への水相の分離度合、樹脂凝集物の生成度の経時変化を比較した。

【0042】

〔表2〕

	密着性試験	耐ガソリン性試験	耐水性試験	貯蔵安定性	折り曲げ性	
					室温	-20℃
実施例-1	◎	◎	◎	◎	◎	○
-2	○	○	◎	◎	◎	◎
-3	○	○	◎	◎	◎	◎
-4	◎	△	○	◎	◎	◎
-5	◎	△	○	○	◎	◎
-6	○	○	○	◎	◎	○
-7	◎	○	○	◎	◎	○
-8	◎	△	△	◎	◎	◎
-9	◎	○	○	◎	◎	○
-10	○	◎	◎	○	◎	○
-11	○	◎	◎	○	◎	○
-12	○	◎	◎	◎	◎	○
-13	○	◎	◎	◎	◎	◎
-14	◎	○	◎	◎	◎	◎
-15	◎	◎	◎	◎	◎	◎
-16	◎	◎	◎	◎	◎	◎
-17	◎	○	◎	◎	◎	◎
比較例-1	○	○	××	×	△	××
-2	○	○	×	△	○	××
-3	○	○	××	×	△	××
-4	○	○	×	××	△	××

◎非常に良好 ○良好 △やや悪い ×悪い ××非常に悪い

【0043】

【発明の効果】本発明の水性樹脂組成物はポリオレフィンに対する密着性に優れており貯蔵安定性も良好で塗膜の可撓性も良い。しかも従来の界面活性剤を用いたポリ※

※オレフィン系水性樹脂組成物に比べ耐水性のある塗膜を形成することができる。更に芳香族系有機溶剤を全く使用せずに水性化できるので安全衛生、環境汚染の面で優れている。

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】ポリオレフィンの変性に用いられる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、アコニット酸、及びこれら

の酸無水物等が挙げられる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する量は1ないし20重量%が好ましく、1重量%以下では水に分散させたときの安定性が悪くなり、20重量%以上ではグラフト効率が悪くなって不経済である。特に好ましくは2ないし15重量%である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0010】また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合した樹脂の数平均分子量は3000ないし35000が好ましく、3000以下では凝集力が不足してポリオレフィン樹脂に対する密着力が悪くなり、35000以上では水に分散させるときの操作性が悪くなって好ましくない。分子量をこの範囲にするためには、原料の分子量やグラフト反応を行うときの条件を選択することで可能であり、また一旦原料の分子量を落とした後グラフト反応を行うという方法でも可能である。なお、数平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）で測定することができる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## \*【補正内容】

【0011】ポリオレフィンに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト共重合する方法は公知の方法で行えばよいが、特にポリオレフィンを融点以上に加熱溶解させてラジカル発生剤の存在下でグラフト共重合させる方法によって行うのが好ましい。この方法の場合には強力な攪拌機を備えた反応缶、パンバリーミキサー、ニーダー、押出し機等を使用し、約150℃以上約300℃以下の温度で $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその酸無水物とラジカル発生剤とを添加して反応させ、生成物は公知の方法によってペレット化する。別の方法として、ポリオレフィンをキシレン等の有機溶剤に加熱溶解させラジカル発生剤の存在下に反応させるという方法で行うこともできるが、有機溶剤を除去する手間がかかることや有機溶剤が残留することがあるので好ましくない。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 75/04	N G G	8620-4J		
C 0 9 D 123/26	P F A	7107-4J		
151/06	P G X	7142-4J		
175/04	P H R	8620-4J		
C 0 9 J 5/02	J G P	7415-4J		
123/26	J C L	7107-4J		
151/06	J D H	7142-4J		
175/04	J F C	8620-4J		
C 0 9 K 3/10				

D